

FEB 27 2003

Inclusion complex of a phosphorus-containing organic calcium compound and of cyclodextrin, process for its preparation and its use for protecting plants

Patent Number: FR2581068

Publication date: 1986-10-31

Inventor(s): TOTH GEZA;; SZEJTLI JOZSEF;; TOTH ISTVAN;; SZENTE LAJOS;; PASZTOR ERZSEBET;; RADVANY-NEE-HEGEDUS ERZSEBET;; TANKO-NEE-WERTMAN ERZEBET

Applicant(s): CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZET (HU)

Requested

Patent: ☐ FR2581068

Application

Number: FR19860006109 19860428

Priority Number

(s): HU19850001655 19850430

IPC

Classification:

EC


Classification: C07F9/113, C08B37/00M2B2, A01N57/12

Equivalents:

☐ DD251357, ☐ DD258932, ☐ DE3614275, HU40670, ☐ JP61254595

Abstract

The present invention relates to an inclusion complex of general formula (I): 1. Inclusion complex of general

formula (I):  where CD is a group obtained by removing 1/n hydroxyl groups from a cyclodextrin molecule - preferably beta -cyclodextrin - and n is a value between 0.2 and 0.3, which is the inclusion complex of a complex of calcium bis[O-methyl O-(2,2-dichlorovinyl) phosphate] and of 2 moles of O,O-dimethyl O-(2,2-dichlorovinyl) phosphate formed with cyclodextrin, preferably with beta -cyclodextrin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 581 068**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **86 06109**

(51) Int Cl⁴ : C 07 F 9/08; A 01 N 25/26, 57/10; A 61 K
31/715; C 08 B 37/16.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 28 avril 1986.

(30) Priorité : HU, 30 avril 1985, n° 1655/85.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 44 du 31 octobre 1986.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : *CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI
TERMÉKEK GYÁRA R. T. — HU.*

(72) Inventeur(s) : Géza Toth, Jozsef Szejtli, Istvan Toth, La-
jos Szente, Erzsébet Pasztor, Erzsébet Radvány née He-
gedus et Erzsébet Tankó née Wertman.

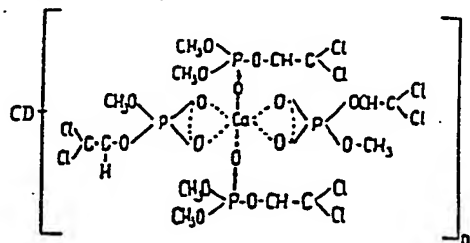
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrumpf, Warcoïn et Ahner.

(54) Complexe d'inclusion d'un composé organique phosphore du calcium et de cyclodextrine, son procédé de prépara-
tion et son utilisation pour la protection des plantes.

(57) La présente invention concerne un complexe d'inclusion
de formule générale (I) :

1. Complexe d'inclusion de formule générale (I) :

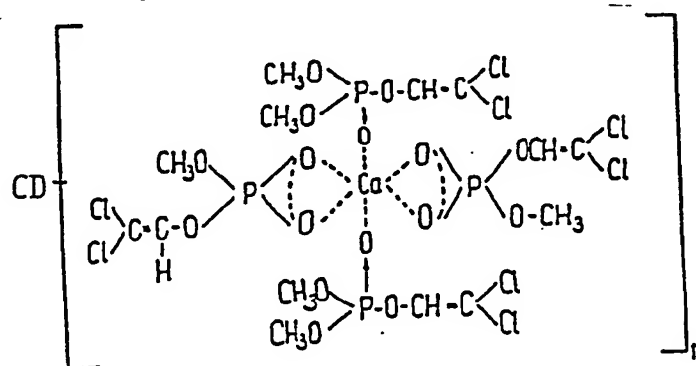


où
CD est un groupe obtenu en enlevant 1/n groupes hydroxy
d'une molécule de cyclodextrine — de préférence de β -cyclo-
dextrine et n est une valeur comprise entre 0,2 et 0,3 qui est
le complexe d'inclusion d'un complexe de calcium-bis-O-mé-
thyl-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate et de 2 moles de O,O-dimé-
thyl-O-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate formé avec la cyclodextrine,
de préférence avec la β -cyclodextrine.

FR 2 581 068 - A1

La présente invention concerne un agent de protection des plantes, un procédé pour sa préparation, le nouvel ingrédient actif et un procédé pour sa préparation.

5 Selon un caractère de l'invention, il est fourni un complexe d'inclusion de formule générale (I)



(I)

où

CD

est un groupe obtenu en enlevant 1/n groupes hydroxy d'une molécule de cyclodextrine - de préférence de B-cyclodextrine et

10 n

est une valeur comprise entre 0,2 et 0,3

qui est le complexe d'inclusion d'un complexe de calcium-bis-O-méthyl-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate et de 2 moles de O,O-diméthyl-O-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate formé avec la cyclodextrine, de préférence avec la B-cyclodextrine.

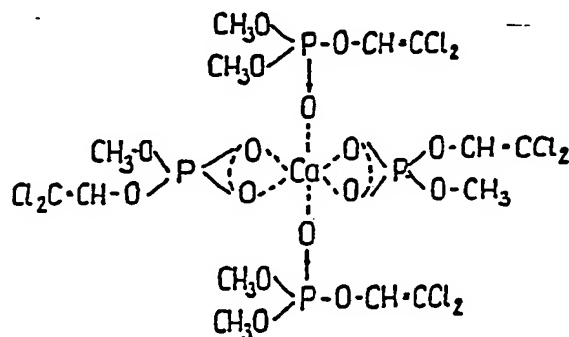
15

On sait que le O,O-diméthyl-O-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate (appelé ci-dessous DDVP) est un pesticide très actif. La préparation et l'utilisation de complexes de phosphate comprenant des métaux sont décrites dans plusieurs brevets.

20

Ainsi le brevet britannique N° 1 108 467 et le brevet néerlandais N° 6 508 497 décrivent l'effet insecticide et acaricide de complexes métalliques de composés de phosphore organiques. L'un desdits complexes métalliques

est le complexe de calcium-bis-O-méthyl-O-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate formé avec 2 moles de O,O-diméthyl-O-(2,2-dichlorovinyl)-phosphaté (appelé ci-dessous Dankyl). Ce complexe correspond à la formule (II).



(II)

5 La préparation de complexes métalliques de formule (II) a été décrite pour la première fois dans /Nippon Kagaku Zasshi 91, 657-663. (1970 N° 7)/ /Munetaka et Enomoto/ et dans le brevet britannique N° 1 108 467. Lesdits composés ont un effet insecticide et acaricide de longue durée.

10 Le DDVP préparé avant le complexe de formule (II) forme un complexe d'inclusion cristalline stable avec la B-cyclodextrine. La teneur en DDVP dudit complexe s'élève à 16,2% si les composants sont utilisés à un rapport molaire de 1:1. De ce complexe d'inclusion ne s'échappe aucun DDVP à l'état solide et l'ingrédient actif n'est libéré que lorsque le complexe est mis en contact avec de l'eau. La préparation, les propriétés et l'utilisation dudit complexe sont décrites dans plusieurs articles /Migamoto, S., Mifune,

A., Okada, Y., Yoneda, T., DOS N° 2.422.316 (1974); Szente, Szejtli, J.: Acta Chim. A. Sci. Hung., 107, 195 (1981)/.

Les compositions de 0,0-dialcoyl-0-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate ayant un effet insecticide et acaricide n'ont qu'une très faible durée d'action étant donné leur caractère instable.

Le complexe d'inclusion de DDVP formé avec la cyclodextrine présente des propriétés avantageuses, à savoir que le caractère instable et la décomposition baissent de façon significative par rapport à l'ingrédient actif utilisé en tant que tel.

L'invention a pour objet d'accroître la durée d'action du Dankyl, supérieur au DDVP en ce qu'il forme un complexe d'inclusion de l'ingrédient actif Dankyl. A cet effet on a soumis l'ingrédient actif Dankyl à des études biologiques et structurelles.

Les considérations et études qui précèdent ont abouti au nouveau complexe d'inclusion de Dankyl et de β -cyclodextrine de formule (I) de l'invention.

Le complexe d'inclusion de DDVP et de β -cyclodextrine est formé par une interaction apolaire-apolaire typique. D'un autre côté le Dankyl appartient sans ambiguïté aux complexes métalliques de coordination. La technique antérieure est tout-à-fait silencieuse quant à un enseignement touchant un quelconque complexe d'inclusion d'un complexe métallique de coordination. Si l'on tient compte de la taille de la molécule de Dankyl, la formation d'un tel complexe d'inclusion était complètement imprévisible. La molécule de DDVP peut se loger dans la cavité de β -cyclodextrine. D'un autre côté le complexe métallique de coordination en forme de croix, constitué de quatre molécules et ayant en son centre un ion calcium ne peut se loger dans la molécule de cyclodextrine. Pour introduire les "branches" DDVP de la molécule de complexe métallique de coordination en forme de croix dans la β -cyclodextrine sous forme de complexe d'inclusion, une disposition de β -cyclodextrine à encombrement spatial spécifique doit prendre place dans le réseau cristallin, sa formation étant à peine concevable.

On a trouvé de façon surprenante et imprévisible que le Dankyl forme avec la cyclodextrine un complexe d'inclusion stable qui convient particulièrement pour la préparation de formulations de protection des plantes. Lorsqu'on met le complexe en contact avec l'eau, le Dankyl est graduellement libéré et ceci permet la préparation de compositions insecticides, acaricides

et anthelminthiques ayant un effet prolongé.

Dans les expériences suivantes, on compare l'activité insecticide et la durée d'action du Dankyl et celles du complexe d'inclusion du Dankyl formé avec la B-cyclodextrine.

5 Comme organisme témoin, on utilise la lignée de sensibilité normale de mouche domestique (*Musca domestica*) de l'OMS. Comme procédé expérimental on applique le "test de contact tarsien". L'essence dudit test consiste à
10 placer les animaux sur une surface de verre infecté qui est couverte par des boîtes de Petri (diamètre 9 mm). On détermine le taux de mortalité (%) au bout du premier, du second et du quatrième jours (Tableau 1). Le tableau 2 montre l'efficacité destructrice (%) en fonction du temps. Le complexe est utilisé en solution aqueuse et on applique l'étalon dans une solution d'acétone.

TABLEAU 1
% de mortalité chez la mouche domestique

Insecticide	Durée écoulée après le traitement, jours	Dose ^x µg/ boîte de Petri		
		3	10	30
Dankyl	1	0	44	61
Complexe Dankyl-B-CD		0	26	79
Dankyl	2	0	38	62
Complexe Dankyl-B-CD		0	53	76
Dankyl	4	0	0	31
Complexe Dankyl-B-CD		0	23	80

^x Par rapport à la teneur du complexe en ingrédient actif pur.

TABLEAU 2
Efficacité destructrice, %

Durée de l'exp. min.	Dankyl			Complexe Dankyl-B-cyclodextrine		
	1	2 (jours)	4	1	2 (jours)	4
30	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0
120	0	0	0	10	0	0
150	0	0	0	35	30	32
180	6	0	0	55	41	34
320	20	15	0	63	65	52

Les données ci-dessus montrent que la durée du Dankyl en complexe est supérieure. A la dose la plus élevée (30 μ g) le quatrième jour après traitement des surfaces de verre l'activité du Dankyl diminue jusqu'à la moitié de la valeur d'origine, tandis que d'un autre côté l'efficacité du complexe d'inclusion du Dankyl et de la β -cyclodextrine reste inchangée.

Selon un autre caractère de l'invention, il est fourni un procédé pour la préparation d'un complexe d'inclusion de formule générale (I)

où

CD est un groupe obtenu en enlevant $1/n$ groupes hydroxy d'une molécule de cyclodextrine - de préférence de β -cyclodextrine et

n est une valeur comprise entre 0,2 et 0,3 -

qui est le complexe d'inclusion d'un complexe de calcium-bis-O-méthyl-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate et de 2 moles de 0,0-diméthyl-O-(2,2-dichlorovinyl)-phosphate formé avec la cyclodextrine, de préférence avec la β -cyclodextrine, dans lequel

a) on fait réagir le composé de formule (II) ou une solution saturée de ce complexe formée avec un alcool contenant de 1 à 4 atomes de carbone avec une solution ou suspension aqueuse de cyclodextrine et on isole le produit cristallin ainsi obtenu; ou

b) on pétrit une solution saturée du composé de formule (II) formée avec un alcool comprenant de 1 à 4 atomes de carbone avec la cyclodextrine.

On préfère utiliser les composants dans un rapport molaire de 0,2-0,3 mole du composé de formule (II) pour une mole de cyclodextrine.

Selon un caractère encore différent de l'invention, il est fourni une composition insecticide, acaricide et/ou anthelminthique comprenant en une quantité de 1-99% en poids un complexe d'inclusion de formule générale (I) - où CD et n sont tels que décrits ci-dessus - outre des supports habituels, des adhésifs et d'autres agents auxiliaires généralement utilisés dans les formulations pesticides et éventuellement un ou plusieurs ingrédient(s) actifs pesticides connus.

Selon encore un autre caractère de l'invention, il est fourni un procédé pour la préparation de compositions insecticides, acaricides et anthelminthiques dans lequel on mélange de 1 à 99% en poids d'un complexe d'inclusion de formule générale (I) - où CD et n ont la signification donnée

ci-dessus - avec des supports habituels, des adhésifs et d'autres agents auxiliaires généralement utilisés dans les formulations pesticides et éventuellement un ou plusieurs ingrédient(s) actifs pesticides connus.

5 Selon encore un autre caractère de l'invention, il est fourni une composition anthelminthique comprenant en une quantité de 1-99% en poids un complexe d'inclusion de formule générale (I) - où CD et n sont tels que décrits ci-dessus - outre des matières thermoplastiques et éventuellement d'autres agents auxiliaires.

10 Ainsi on peut préparer les compositions anthelminthiques en mélangeant un complexe de formule générale (I) en une quantité de 1-99% en poids avec une matière thermoplastique et éventuellement avec d'autres agents auxiliaires et en formulant le mélange ainsi obtenu.

15 L'avantage des matières thermoplastiques est surtout qu'elles sont légèrement solubles en milieu acide et qu'elles ne gonflent que dans des conditions acides. Ainsi la dissolution et la désintégration du complexe de CD ne prennent place que dans l'appareil intestinal à l'état basique et l'ingrédient actif exerce son action dans cette partie de l'organisme.

20 On préfère utiliser un mélange plastique comprenant 30-60% en poids d'un diène conjugué, 70-40% en poids d'un copolymère diène-monovinyle, 0,5-5 parties en poids d'un agent mouillant et en outre des matières thermoplastiques, p. ex. un polymère d'acrylate, le PVC, l'acétate de polyvinyle, le polystyrène, le copolymère éthylène-acétate de vinyle, etc.

25 Comme diène conjugué on peut utiliser le butadiène, l'isoprène ou le chloroprène.

30 Comme composant monovinyle utilisé pour la copolymérisation avec le diène, on peut appliquer les composés suivants: éthylène, propylène, styrène, chlorure de vinyle, acétate de vinyle, nitrile acrylique, acrylate de méthyle, butyl-éther de vinyle, chlorure de vinylidène, nitrile méthacrylique, α -méthyl-styrène et méthacrylate de méthyle. Outre l'ingrédient actif et la matière plastique, on peut mélanger d'autres additifs au mélange avant la formulation finale, p. ex. un stabilisateur, un plastifiant et des poudres inertes comme le dioxyde de silicium, le kaolin et le talc.

Les exemples suivants donnent d'autres détails de l'invention, la portée de la protection ne se limitant pas auxdits exemples.

EXEMPLE 1

Préparation du complexe d'inclusion de Dankyl formé avec la β -cyclodextrine

On dissout 57,5 g (0,05 Mole) de β -cyclodextrine à 68°C dans 500 ml d'eau distillée. On dissout 11 g (0,02 Mole) de Dankyle dans 250 ml d'éthanol à 96% en volume et on ajoute lentement goutte à goutte la solution ainsi obtenue à la solution de β -cyclodextrine en agitant constamment. Après avoir fini de charger le Dankyle, on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante en agitant constamment pendant 4 heures, après quoi on laisse le mélange reposer à +4°C en refroidissant avec de la glace pendant 12 heures. La précipitation du complexe cristallin commence à une température de 42-45°C.

On sépare par filtration le produit cristallin, et on le sèche sur pentoxyde de phosphore jusqu'à poids constant. On obtient ainsi 43 g d'un produit cristallin blanc.

On détermine la teneur en Dankyl du produit au moyen de l'analyse élémentaire, la teneur en chlore du produit étant déterminée par l'analyse élémentaire et la teneur en Dankyle étant calculée d'après la valeur ainsi obtenue. La teneur en Dankyl est également déterminée par ce procédé dans les exemples suivants.

Teneur en chlore: observée: 3,78%;
calculée: 5,42%.

Teneur en Dankyle: 11,6%.

Rendement: 66,1% (par rapport à la β -cyclodextrine), 45,4% (par rapport au Dankyle)

Point de fusion: non caractéristique, le produit brunit à 280-300°C et se carbonise lorsqu'on augmente la température.

EXEMPLE 2

On pétrit 57,5 g (0,05 Mole) de β -cyclodextrine à 22°C avec une solution de 11 g (0,02 Mole) de Dankyl et 20 ml d'éthanol à 96% en volume pendant une heure. On obtient un produit presque poudreux. On sèche le produit cristallin sous une lampe à infra-rouge jusqu'à poids constant. On obtient ainsi 67,0 g d'un produit microcristallin blanc.

Teneur en chlore: observé: 5,31%;

calculée: 5,23%;

Teneur en Dankyl: 15,5%.

Rendement: 98,4% (par rapport à la B-cyclodextrine),

5 94,4% (par rapport au Dankyl).

La stabilité thermique du produit ainsi obtenue est plus faible que celle que l'on obtient selon l'exemple 1 à cause du Dankyl (quelques %) adsorbé à la surface.

10 L'avantage évident du procédé de pétrissage tient à l'accroissement du rendement et à l'élimination du traitement de la liqueur-mère.

EXEMPLE 3

On agite 57,5 g (0,05 Mole) de B-cyclodextrine dans 100 ml d'eau à la température ambiante. On ajoute goutte à goutte une solution de 11 g (0,012 Mole) de Dankyl et 250 ml d'éthanol à 96% en volume à la suspension aqueuse de B-cyclodextrine ci-dessus tout en agitant constamment.

15 Après avoir fini de charger le Dankyl, on agite la suspension à la température ambiante jusqu'à ce que les gouttes de Dankyle disparaissent à côté des cristaux de complexe (vérification au microscope). L'opération nécessite environ 48 heures d'agitation.

20 On enlève le produit par filtration et on le sèche à la température ambiante sur pentoxyde de phosphore jusqu'à poids constant.

On obtient ainsi 62,0 g du produit.

Teneur en chlore: observé: 4,41%

calculé: 4,88%

25 Teneur en Dankyle: 14,8%.

Rendement: 91,8% (par rapport à la B-cyclodextrine);

83,5% (par rapport au Dankyl).

EXEMPLE 4

30 On dissout 11,35 g (10 millimoles) de B-cyclodextrine dans 100 ml d'eau à 68°C, après quoi, 2,2 g (2 millimoles) de Dankyl ayant disparu, on maintient la température du mélange réactionnel à 68°C pendant encore 30 minutes, et on refroidit la solution ainsi obtenue en agitant constamment à 22°C pendant environ 4 heures.

On laisse reposer le mélange réactionnel à une température comprise entre 0°C et +5°C pendant 18 heures et on isole par filtration le complexe d'inclusion cristallin. On sèche le produit à la température ambiante jusqu'à poids constant. On obtient ainsi 9,8 g d'un complexe d'inclusion cristallin blanc.

Teneur en chlore: observé: 2,97%;
calculé: 2,99%.

Teneur en Dankyl: 10,1%.

Rendement: 77,6% (par rapport à la β -cyclodextrine);
45,6% (par rapport au Dankyl).

EXEMPLE 5

Etudes de diffraction aux rayons X

Les résultats du diagramme de diffraction de poudre aux rayons X du complexe d'inclusion cristallin de Dankyl formé avec la β -cyclodextrine et celui de la β -cyclodextrine "vide" sont résumés au tableau 3. Comme la molécule "hôte" n'est pas cristalline, les différences significatives entre les diagrammes de diffraction du complexe d'inclusion de Dankyl formé avec la β -cyclodextrine d'une part et de la β -cyclodextrine "vide" cristallisée de la même manière d'autre part constituent une preuve directe de l'existence du complexe à l'état cristallin.

TABLEAU 3
Pics de diffraction caractéristiques (20°C)

β -cyclodextrine	Complexe d'inclusion de Dancyl et de β -cyclodextrine
4,7 +++	6 +
9,0 +++	11,8 ++
12,5 +++	12,5 ++
13,6 +++	17,5 +
14,6 ++	18,0 +
15,3 ++	21,0 +
18,2 +++	
19,0 +++	
21,2 +++	
22,8	
27,5	

EXEMPLE 6

Etudes thermoanalytiques

Les expériences ont montré que la thermostabilité du Dankyl complexé dans la B-cyclodextrine est considérablement supérieure à celle de l'ingrédient actif pur. L'ingrédient actif Dankyl préparé selon l'exemple 3 sion le chauffe sous azote présente un maximum de perte de substance organique à une température de 141°C (mesurée selon la "Thermal Evolution Analysis": TEA). Lorsqu'on chauffe le complexe d'inclusion de Dankyl et de B-cyclodextrine, il se produit un net maximum à 195°C dû à la décomposition du complexe. En-dessous de cette température, aucune substance organique n'est libérée du complexe d'inclusion de Dankyl et de B-cyclodextrine. Les courbes de DTA ("Differential Thermogravimétral Analysis" - Analyse par thermogravimétrie différentielle) du Dankyl, d'un mélange de Dankyl et de B-cyclodextrine et du complexe d'inclusion de Dankyl formé avec la B-cyclodextrine présentent également des différences caractéristiques.

EXEMPLE 7

On mélange à fond un complexe d'inclusion de Dankyl et de B-cyclodextrine comprenant 25 parties en poids d'ingrédient actif Dankyl, 60 parties en poids d'une résine thermoplastique (copolymère de 54 parties en poids de butadiène, 20 parties en poids de méthacrylate de méthyle, 25 parties en poids de styrène et 1 partie en poids de divinyl-benzène) et 15 parties en poids de méthacrylate de méthyle, et on extrude la masse ainsi obtenue en particules ayant une taille particulière de 1,5 x 3,0 mm.

EXEMPLE 8

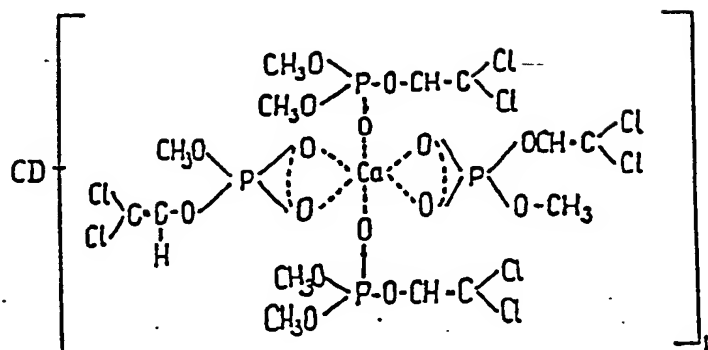
On mélange à fond un complexe d'inclusion de Dankyl et de B-cyclodextrine comprenant 25 parties en poids de Dankyl, 70 parties en poids d'une résine thermoplastique (copolymère de 40 parties en poids de butadiène, 29,5 parties en poids de méthacrylate de méthyle, 30 parties en poids de styrène et 0,5 partie en poids de divinyl-benzène) et 5 parties en poids de phtalate de dioctyle, et on extrude le mélange ainsi obtenu en particules ayant une taille particulière de 1,5 x 3,0 mm.

EXEMPLE 9

5 On mélange à fond un complexe d'inclusion de Dankyl et de B-cyclodextrine comprenant 25 parties en poids de Dankyl, 45 parties en poids d'une résine thermoplastique (copolymère de 40 parties en poids de butadiène, 29 parties en poids de méthacrylate de méthyle, 30 parties en poids de styrène et 1 partie en poids de divinyl-benzène), 20 parties en poids d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle et 10 parties en poids de Carplex (poudre fine de dioxyde de silicium), et on extrude le mélange ainsi obtenu en particules ayant une taille particulière de 1,5 x 3,0 mm.

REVENDICATIONS

1. Complexe d'inclusion de formule générale (I)



(I)

où

CD

est un groupe obtenu en enlevant 1/n groupes hydroxy d'une
molécule de cyclodextrine - de préférence de β-cyclodextrine
et

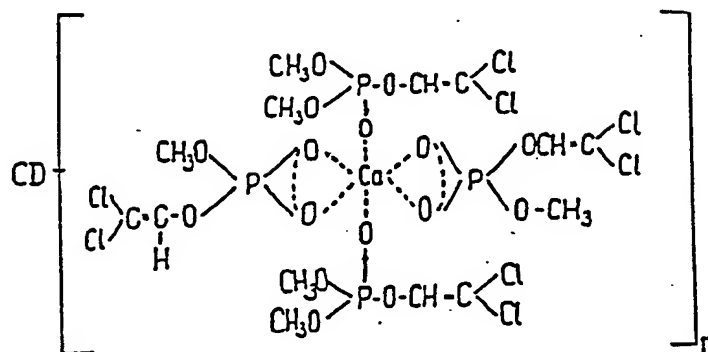
n

est une valeur comprise entre 0,2 et 0,3

qui est le complexe d'inclusion d'un complexe de calcium-bis-O-méthyl-(2,2-
dichlorovinyl)-phosphate et de 2 moles de 0,0-diméthyl-0-(2,2-dichlorovinyl)-
phosphate formé avec la cyclodextrine, de préférence avec la β-cyclodextrine.

10

2. Procédé de préparation d'un complexe d'inclusion de formule générale
(I)



(I)

où

CD

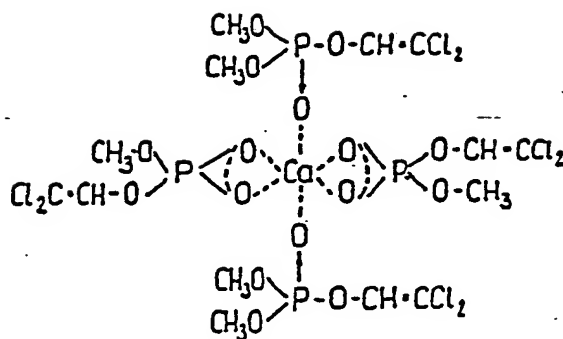
est un groupe obtenu en enlevant 1/n groupes hydroxy d'une
molécule de cyclodextrine - de préférence de B-cyclodextrine
et

n

est une valeur comprise entre 0,2 et 0,3

qui est le complexe d'inclusion d'un complexe de calcium-bis-O-méthyl-(2,2-
dichlorovinyl)-phosphate et de 2 moles de 0,0-diméthyl-0-(2,2-dichlorovinyl)-
phosphate formé avec la cyclodextrine, de préférence avec la B-cyclodextrine,
dans lequel

a) on fait réagir le composé de formule (II)



(II)

ou une solution saturée de ce corps formée avec un alcool contenant de 1 à 4 atomes de carbone avec une solution ou suspension aqueuse de cyclodextrine et on isole le produit cristallin ainsi obtenu; ou

b) on pétrit une solution saturée du composé de formule (II) formée avec
5 un alcool contenant de 1 à 4 atomes de carbone avec de la cyclodextrine.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel on utilise les composants dans un rapport molaire de 0,2-0,3 Mole du composé de formule (II) pour 1 Mole de cyclodextrine.

10 4. Composition insecticide, acaricide et/ou anthelminthique comprenant en une quantité de 1-99% en poids un complexe d'inclusion de formule générale (I) (où CD et n sont tels qu'exposés dans la revendication 1) outre des supports habituels, des adhésifs et d'autres agents auxiliaires généralement utilisés dans les formulations pesticides et éventuellement un ou plusieurs ingrédient(s) actifs pesticides connus.

5. Composition anthelminthique comprenant en une quantité de 1-99% en poids un complexe d'inclusion de formule générale (I) (où CD et n sont tels qu'exposés dans la revendication 1) outre des matières thermoplastiques et éventuellement d'autres agents auxiliaires.

- 5 6. Procédé de préparation de compositions insecticides, acaricides et anthelminthiques dans lequel on mélange 1-99% en poids d'un complexe d'inclusion de formule générale (I) (où CD et n ont la même signification que dans la revendication 1) avec des supports habituels, des adhésifs et d'autres agents auxiliaires généralement utilisés dans les formulations pesticides et éventuel-
- 10 lement un ou plusieurs ingrédient(s) actifs pesticides connus.